



TITLE:

# 分子のエネルギー授受の音響學的研究に就て

AUTHOR(S):

田村, 幹雄

---

CITATION:

田村, 幹雄. 分子のエネルギー授受の音響學的研究に就て. 物理化學の進歩 1935, 9(1-6): 82-98

ISSUE DATE:

1935

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46018>

RIGHT:

## 分子のエネルギー授受の音響學的研究に就て

田 村 幹 雄

## 緒 言

化學反應に於ては殆ど總ての場合に分子内結合手 (bond) の切斷或は形成を作ふものである。故にこの切斷或は形成の様子を委細に考察する事は非常に大切な事である。然るに結合手の切斷は分子の内部エネルギーたる廻轉、振動、電子的能量の單獨又は協力によつて行はれるものである。故に化學反應を起すには如何にして之等の内部エネルギーを與へるか云ふ事が重要な問題である。又結合手形成の際にはその結合の安定化の爲にその結合に屬する内部エネルギーの一部を他に與へる事が必要である。要するに之等の内部エネルギーの授受と云ふ事が化學反應に大きな役割を演ずるものである。このエネルギー授受到際して同一種類のエネルギーとして授受される場合と異種のエネルギーとして授受される場合とがあるが後の場合には飛行及び光のエネルギーも問題にはいつて来る。之等各種のエネルギーの授受(或は遷移)は何れも化學反應特にその速度を論ずる上に於て極めて重大であり且つ興味深いものであるが本紹介に於てはその内の振動のエネルギーと飛行のエネルギーとの間の遷移の場合に止める。この兩種のエネルギーの相互遷移は色々の方面から研究されたがこゝ數年來盛になつた音響學的研究を特に詳しく紹介するつもりである。化學反應が起る際の分子の活性化は果して F. London<sup>1)</sup> の云へる如く主として振動のエネルギーの増加にあるか否かは尙一考の餘地があるであらうが兎に角多くの場合振動のエネルギーが重大な役割を持つてゐる事は確であるからこゝにこの種のエネルギーと飛行のエネルギーとの遷移に關する研究を簡単に紹介する事にする。

## 飛行と振動のエネルギー交換を示す現象

飛行と振動のエネルギーの交換を示す現象として普通知られてゐるものは 1) 移行 (Überführung) の現象、2) 低速電子のエネルギー消失、3) pseudomonomolecular reaction、4) 音の分散 5) 音の吸収である。本紹介にては 4)、5) を主とするが話の順序として 1) 2) 3) にも簡単に觸れる事にする。

## (I) 移 行 現 象

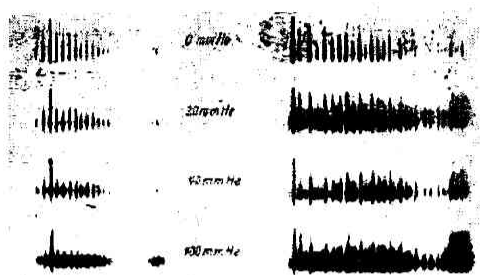
今二原子分子に單色光を當てゝ之を勵起した時この勵起分子が他分子との衝突等により外界から擾亂される事が無ければ約  $10^{-8}$  秒後に再び光を出して正規状態に戻る。この時出て来る光は所謂共鳴系列を與へる。今勵起分子の電子、振動、廻轉の量子數を夫々  $n'$ ,  $p'$ ,  $m'$  としそれが正規状態 ( $n$ ,  $p$ ,  $m$ ) に還つたとすると  $n'$ ,  $n$ ,  $p'$  及び  $m'$  は一定であるが  $p'$  は任意の整数を取る事が出来又  $m'$  は  $m \pm 1, 0$  なる値を取る事が出来る。

さて今この勵起分子の平均生命約  $10^{-8}$  秒間内に他の瓦斯分子 (例へば He, Ar,  $N_2$  等) が之に衝突した場合を考へると次の二つの現象が起る事が知られてゐる。

1) 電子的エネルギーを初めとし他の勵起エネルギーを殆ど全部他の形のエネルギーに變じ従てはや螢光を出さない。即ち螢光の消去現象であり周知のものである。

2) 電子的エネルギーは變化せず振動及び廻轉のエネルギーのみが増減する。即ち附加瓦斯

の飛行のエネルギーと勵起分子の振動、廻轉のエネルギー間に相互遷移が行はれる。この場合には勵起状態は最早一種でなく多數出来るわけである。従て共鳴スペクトルは帶スペクトルに移行する。之即ち移行現象である。この現象を最初に見出した人は Franck 及び Wood<sup>2)</sup> であり彼等は沃素の可視部螢光に於て之を認めたのである。



第一圖

Tellur の 共 鳴 系 列

左 Hg 線 4359 Å で勵起したもの

右 Hg 線 4046 Å で勵起したもの

寫眞であつて He を加へるに従て 移行が盛んになる事がわかる。同氏の用ひた附加瓦斯  $N_2$ , Ar, He の中で He が一番移行に有效であつた。

扨てこの移行現象により出来た帶スペクトル中の線の配列及び強度より勵起分子と附加分子との衝突による振動のエネルギーの増大或は減少の度が大概判る。例へば Wood 及び Loomis<sup>3)</sup> に依れば沃素蒸氣の場合には僅に  $\frac{1}{2}$  mm の He を加へただけで隣接せる振動状態への移行が著しく認められる。勵起沃素の平均生命の間に受ける衝突數から考へると全衝突數の約10%がこのエネルギー遷移に有效である事がわかる。この時 He よりも  $H_2$  の方が有效であるがその差は後に述べる一分子反應速度保持の場合程大でない事は Wood 及び Franck<sup>2)</sup> が認めた處である。Heil<sup>6)</sup> に依れば  $Te_2$  の勵起分子が He により移行を起した時振動量子數の増加よりも減少の方が起り易い事がそのスペクトル線の強さからわかる。併し之はその時の温度に相當するよりも大なる振動のエネルギーを持つてゐる分子を取扱つてゐるのであるから當然である。勵起分子の種類により移行や消去の強さが異なる理由等を考察する事は興味ある事であるが直接我々の問題と關係がないから此處では之以上述べない。

## (II) 低速度電子の衝突による分子振動の勵起

Harries<sup>8)</sup> 及び Ramien<sup>9)</sup> によれば低速度電子は分子に衝突してその振動を勵起する事が出来る。Harries は 5.2 volt の電子を  $N_2$  或は CO 分子に衝突せしめその際に電子が失ふエネルギーを測定した。5.2 volt のエネルギーは  $N_2$  或は CO の電子的状態を勵起せしめるには不十分である。又電子はその質量が N 等の質量に比して遙に小であるから彈性衝突の法則より考へると飛行のエネルギーの極めて小部分を N 等に與へ得るにすぎない。計算してみると1000回衝突してもそのエネルギーの4%以下を與へるのみである事がわかる。

然るに實驗によると100回の衝突により  $N_2$  には 0.26 volt CO には 0.83 volt のエネルギーを與へて居るのである。しかもこのエネルギーは  $N_2$  或は CO の振動のエネルギーとして與へられるものと考へるべき根據があるのであるが、然らば彈性衝突によらずして如何にして振動

のエネルギーを與へるものであるかと云ふ疑問が起る。Franck 及び Jordan<sup>10)</sup> は之を次の如く説明した。N<sub>2</sub> 分子等に衝突した電子は該分子の電子系中に突入し兩原子にポテンシャルエネルギーを與へる。そして電子が飛去ると共にこのポテンシャルエネルギーは原子の振動のエネルギーに變化するのである。N<sub>2</sub> よりも CO の方が多くのエネルギーを受取るのはその双極子的性質に歸せられる。又 H<sub>2</sub> は N<sub>2</sub> や CO よりも多くエネルギーを受取るが之はその電子系が二個の電子を含むにすぎないのでよく飛來電子により擾亂されるものとして説明されて居る。初て飛來電子の速さが餘り大でない方が擾亂が十分行はれるから分子を振動せしめるには速度の餘り大でない電子の方が有効である。因に 5.2 volt の電子を用いた Harries の實驗に於ては振動の一量子を勵起するのに N<sub>2</sub> に對しては110回、CO に對しては31回衝突すればよいと云ふ結果になつた。

### (III) 擬一分子反應

擬一分子反應の研究から種々の分子の衝突の有効率を定性的に論ずる事が出来る。この方面の研究の中で特に Hinshelwood 及び Astrey<sup>11)</sup> のものは有名であり且重要である。それにすれば高壓に於ては或種の有機物例へば Dimethyläther, Diäthyläther の如きものは一次反應の法則に従て分解する。併し壓を低下させると衝突による分子の活性化が十分速に行はれない爲に反應は二次反應に移行する。この場合或種の瓦斯を加へる事によつて壓を高くするとたとへもとの有機物の分壓が小であつても再び一次的に分解するに至る事がある。或種のエーテルやアルデヒドの分解の場合には特に水素にこの働があり He, CO, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> には殆どこの働が無い事が知られてゐる。

### (IV) 音 の 分 散

分子内の振動の活性化及び脱活性を音の分散の測定から考察する事が出来る。Pierce が音響干渉計 (acoustical interferometer) を發明し瓦斯體中の音の速度が比較的簡單に且正確に測定出来るようになってからこの研究方法はよく用ひられるようになった。特に昨年發表された論文によると可成り面白い結果が得られてゐるようである。

### (V) 音 の 吸 收

音の吸収を研究しても分散の研究によるものと同様な結果を得る事が出来る。

以下 (IV), (V) に就てやゝ詳細に述べる事にする。

## 音 の 分 散

瓦斯體中を傳はる音の速さはその振動數が非常に小であるか又は非常に大である時は振動數に殆ど全く無關係であるが振動數がその中間の値を取る時には速さは振動數と共に増大する。斯くの如き音の分散は最初 Pierce<sup>12)</sup> により發見されその後多數の人々により研究されたのであるがその結果この分散の起る原因の主なるものは次の如きものである事が明になつた。

イ) 分子の内部エネルギーが音波の斷熱變化による溫度變化に應じて増減するのに若干の時間を要し餘り音の振動數が大なる時は十分にその變化に應じ得ない事。

ロ) 音 の 吸 收

ハ) 理想氣體の法則からの違背

ニ) 解 離

## ホ) 容 器 の 形

併し以下我々の取扱ふ瓦斯は  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  等であるから =) は無視し得る。主として問題となるのは イ) であつて ハ) は補正によつて或程度まで避ける事が出来るし ロ) ホ) は場合によつては無視するが補正を加へる事もある。尙解離する瓦斯の場合に就て興味のある方は Natanson, Einstein, Richard 及び Reid, Teeter 等の論文<sup>13) 14)</sup> を参照されたい。

## (I) 音の分散の理論

音の分散の理論を詳しく論ずる事は本紹介の目的ではないからその基礎となつてゐる考とそれより導かれた結果を記すに止める。

周知の如く氣體中の音の速さ  $V$  は

$$V = \sqrt{\frac{P}{\rho} \frac{C_p}{C_v}} \dots\dots\dots (1)$$

と與へられる。こゝに  $P$  は壓力,  $\rho$  は密度,  $C_p$  及び  $C_v$  は夫々恒壓及び恒容比熱である。然るに  $C_p - C_v = R$  であるから

$$V = \sqrt{\frac{P}{\rho} \left(1 + \frac{R}{C_v}\right)} \dots\dots\dots (2)$$

となる。扱て均一瓦斯の持つ全エネルギーは外部エネルギー  $E_a$  (飛行のエネルギー) と内部エネルギー  $E_i$  (振動, 廻轉等のエネルギー) よりなつてゐるが平衡状態に於てはその比  $E_a/E_i$  は一定であり唯温度の影響のみを受ける。即ち

$$E_a/E_i = f(T)$$

と書く事が出来る。全エネルギーが變化してもこの平衡は破れない。然しながら全エネルギーの増減が起る時實際問題として  $E_a$  及び  $E_i$  が同時にしかも  $E_a/E_i = f(T)$  なる比を保つて變化する事は考へられない。先づ  $E_i$  か  $E_a$  のいずれか一方が主として變化して然る後そのエネルギーが他の方へも移つてその比が  $f(T)$  となつて平衡に達するのである。例へば光の吸収によつて全エネルギーが増加する時は先づ  $E_i$  が増し然る後  $E_a$  も増加する。又一端が閉ぢ一端がピストンになつてゐる管の中に瓦斯體を入れピストンを急に動かして斷熱的に壓縮した時は先づピストンに當つた分子の飛行のエネルギーが増加しこの分子が他の分子と衝突してそのエネルギーを飛行, 振動, 廻轉のエネルギーとして與へ遂に平衡に達する。即ちこの場合は先づ  $E_a$  が増しその後  $E_i$  が増すのである。

以上の説明から判る如く非常に急激な状態變化を起さしめると熱力學或は統計力學の法則に従はない状態が得られる。そして之が平衡状態になるのに若干の時間を要する。

扱て氣體は音波により斷熱的に壓力及び温度の變化を受けるが音の振動數が大であると  $E_i$  はその平衡の時の値  $\frac{E_i}{f(T)}$  に達する事が出来ず従て比熱が小になる。氣體の恒容比熱  $C_v$  は之を  $E_a$  の變化によるもの  $C_a$  と  $E_i$  の變化によるもの  $C_i$  に分つ事が出来る。即ち  $C_v = C_a + C_i$ 。音の振動數  $\nu$  が大になるにつれて  $C_i$  は小になり  $\nu$  が十分大になると遂に  $C_i = 0$  になり  $C_v = C_a$  となる。この事實と (2) 式とを合せ考へるならば  $\nu$  の増大と共に  $V$  が大になる事が明になる。斯くの如く音の分散を分子内部エネルギーの増減の時間的遅れによるものであるとして最初に説明した人は K. F. Herzfeld 及び Rice<sup>15)</sup> であつたが其の後 Kneser,<sup>16)</sup> Bourgin<sup>17)</sup> 及び Rutgers<sup>18)</sup> によつて更に詳しく研究された。

扱てこの時間的遅れを伴ふ内部エネルギーは主として振動のエネルギーであつて廻轉のエネ

ルギーは多くの場合殆ど瞬間的に平衡に達するものである。音の振動数  $\nu$  が非常に小なる場合の音の速さを  $V_0$ 、その時の比熱を  $C_0$  とすれば

$$V_0^2 = \frac{P}{\rho} \left( 1 + \frac{R}{C_0} \right) \quad \dots\dots\dots (3)$$

である。又  $\nu$  が非常に大なる時の音の速さを  $V_\infty$ 、その時の比熱を  $C_\infty$  とすれば

$$V_\infty^2 = \frac{P}{\rho} \left( 1 + \frac{R}{C_\infty} \right) \quad \dots\dots\dots (4)$$

である。但し  $C_\infty$  は  $C_v$  の中振動のエネルギー(場合によつては廻轉のエネルギー)による部分を除いたものである。扱へ  $\nu$  がこの兩極端の間の値を取つた時の音の速さは如何なる式で表はされるであらうか。今簡單の爲に振動がその基準状態 0 から直上の状態 1 に活性化される變化並びにその逆の 1→0 なる變化のみが起る場合を考へると

$$V_\nu^2 = \frac{P}{\rho} \left( 1 + R \frac{C_0 + \omega^2 \beta^2 C_\infty}{C_0^2 + \omega^2 \beta^2 C_\infty^2} \right) \quad \dots\dots\dots (5)$$

となる。但し  $V_\nu$  は振動数  $\nu$  なる音の速さ、 $\omega$  は Kreisfrequenz  $2\pi\nu$ 、 $\beta$  は所謂 Einstelldauer であつて  $C_0^1 = C_0^0 (1 - e^{-\frac{1}{\beta}})$  で定義されるものである(こゝに  $C_0^1$  は vollangeregte Schwingungswärme、 $C_0^0$  は瓦斯が急に溫度變化を受けてより 1 秒間後の effektiv wirksame Schwingungswärme である)。

比熱の比を  $x_\nu$  とすれば  $V_\nu^2 = \frac{P}{\rho} \left( \frac{C_p}{C_v} \right) = \frac{P}{\rho} x_\nu$  であるから  $V_\nu^2$  の代りに  $x_\nu$  を用ふる事がある。(5) 式に於ける括弧内のものは比熱の比であるから

$$1 + R \frac{C_0 + \omega^2 \beta^2 C_\infty}{C_0^2 + \omega^2 \beta^2 C_\infty^2} = x_\nu^0 \quad \dots\dots\dots (6)$$

と書く事が出来る。(5) 式を導く時瓦斯の状態方程式として理想氣體のものを用ひたから比熱の比としても  $x_\nu$  の理想化したもの  $x_\nu^0$  を用ひるのである。 $x_\nu^0$  は次の如き關係から求められる。

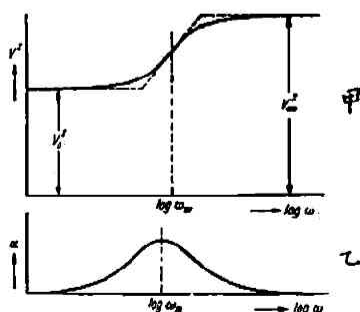
$$C_p - C_v = (x - 1) C_v = R + 2P \frac{dB}{dT}$$

$$C_v^0 = C_v + 2P \frac{dB}{dT} + PT \frac{d^2B}{dT^2}$$

$$C_p^0 = R + C_v^0$$

$$x^0 = C_p^0 / C_v^0$$

但し  $B$  は第二のビリアル係數である。尚 (5) 式に於ては音の吸収による分散は考へ入つてゐない。 $V^2$  を縦軸とし  $\log \omega$  を横軸として (5) 式の關係を圖示すると第二圖の甲圖の如くなる。



第二圖 甲 分散曲線 乙 吸収曲線

即ち著しく小又は大なる  $\omega$  に對しては曲線は横軸に平行であつてその時の  $V^2$  の値は夫々

$$V_0^2 = \frac{P}{\rho} \left( 1 + \frac{R}{C_0} \right), \quad V_\infty^2 = \frac{P}{\rho} \left( 1 + \frac{R}{C_\infty} \right) \quad \text{で與へられ}$$

る。明に  $V_\infty^2 - V_0^2 = \Delta V^2 = \frac{P}{\rho} \frac{R(C_0 - C_\infty)}{C_0 C_\infty}$  である。

又

$$\omega = \omega_w = \frac{1}{\beta} \frac{C_0}{C_\infty} \quad \dots\dots\dots (7)$$

の所に變曲點がありこの點に於ける傾斜は

$$\left. \frac{dV^2}{d \log \omega} \right|_{\omega_w} = \frac{P}{\rho} \frac{R(C_0 - C_\infty)}{2C_0 C_\infty} = \frac{1}{2} dV^2$$

となる。又音の速さの變る振動の範圍は大體

$$d \log \omega = d V^2 : \left. \frac{dV^2}{d \log \omega} \right|_{\omega_w} = 2$$

で與へられる。(7)式より判る如く分散の起る處の  $\omega (=2\pi\nu)$  の大さは  $\frac{1}{\beta}$  の大きさによつて決定される。 $\beta$  は前述の如く Einstelldauer と呼ばれるものであつて(振動の)エネルギー量子の平均生命に比例するものであり多くの場合この平均生命と大差ない大さを持つてゐる。

今振動が基準状態 0 にある分子の濃度を  $c_0$ 、第一の量子状態 1 にある分子の濃度を  $c_1$ 、分子全体の濃度を  $c$  とすれば  $c_1$  の時間的變化は

$$\frac{dc_1}{dt} = k_{01} c c_0 - k_{10} c c_1 \quad \dots\dots\dots (8)$$

で與へられる。但し  $k_{10}$ ,  $k_{01}$  は夫々エネルギー量子の増減に特有な恒數である。<sup>\*</sup> 上の關係より  $\beta$  を求むれば

$$\beta = \frac{1}{c(k_{01} + k_{10})} \quad \dots\dots\dots (9)$$

となる。又一方熱平衡の成立する場合には

$$\frac{dc_1}{dt} = k_{01} c c_0 - k_{10} c c_1 = 0$$

であるから

$$\frac{c_1}{c_0} = \frac{k_{01}}{k_{10}} = K = e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \quad \dots\dots\dots (10)$$

である。こゝに  $\epsilon = h\nu_0$  ( $\nu_0$  は分子の振動數) は 0 及 1 状態間のエネルギー差即ちエネルギー量子の大きさである。 $\beta$  は音の分散の曲線より(7)式によつて求める事が出来るから(9)及び(10)式を用ひて  $k_{01}$ ,  $k_{10}$  を別々に求める事が可能である。こゝに注意すべき事は温度が高くて 0, 1 状態以外にもつと高いエネルギー状態を考へる事が必要となつた場合には(9)式は成立せず  $\beta$  は  $k_{01}$ ,  $k_{10}$  の他  $k_{12}$ ,  $k_{21}$ ,  $k_{23}$ ,  $k_{32}$  等に関係するようになる。(9)式を用ひ得る温度は  $\frac{\epsilon}{kT} > 3$  で與へられる程度のものであつて高々  $\frac{\epsilon}{kT} \approx 2$  である。高い振動が問題になる場合は後に述べる。

次に混合瓦斯の場合には  $\beta$  の意義が少し變るだけで(1)―(7)式はそのまゝ用ひ得る。今 A なる瓦斯に B なる瓦斯を少量加へた場合を考へる。但し B はそれのみの時には音の分散のない瓦斯とする。この時(6)式の  $x_v^0$  はやはり前と同様に A 瓦斯の  $\frac{C_p^0}{C_v^0}$  である。又  $C_0$ ,  $C_\infty$  は同様に A 瓦斯のそれである。然るに  $\beta$  は A 分子間の衝突の際の Einstelldauer  $\beta_A$  と A, B 分子間の衝突に對する Einstelldauer  $\beta_{AB}$  との一種の平均値であつて

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1-\tau}{\beta_A} + \frac{\tau}{\beta_{AB}} \quad \dots\dots\dots (11)$$

<sup>\*</sup> (8)式に於ては振動のエネルギーと飛行のエネルギーの交換に際してその衝突の相手が 0 状態のものであるか 1 状態のものであるかを問はないのであるが Rutgers は之を區別して  $\frac{dc_1}{dt} = k_{01} c_0^2 - k_{10} c_0 c_1$  を與へた。然し我々は Kneser の與へた(8)式を採用する事にする。



で與へられる。但し  $\gamma$  は混合瓦斯中の B の分數である。  $\beta_{AB}$  は  $\gamma$  には無關係であるが混合瓦斯の全壓とは次の如き關係がある。

$$\frac{1}{\beta_{AB}} = c(k_{10}^{AB} + k_{01}^{AB})$$

又  $k_{10}^{AB}$  と  $k_{01}^{AB}$  との間には(10)と同様な

$$\frac{k_{01}^{AB}}{k_{10}^{AB}} = e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$$

なる關係がある。

## (II) 實 験

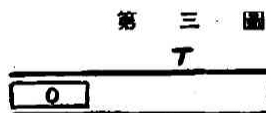
分子内振動の活性化の音の分散による研究の中で Kneser,<sup>10) 19)</sup> Zühlke,<sup>20)</sup> Franck,<sup>21)</sup> Eucken 及び Becker<sup>22)</sup> はその研究方法が大體同様であるからこゝにその実験の概要を纏めて述べる事にする。<sup>23)</sup>

### A) 実験方法及び装置

実験方法や装置は何れの研究者のものも大同小異であつて要するに Pierce<sup>12)</sup> の音響干涉計と同一原理に基くものである。今音波の速さを  $V$ 、波長を  $\lambda$ 、振動数を  $\nu$  とすれば

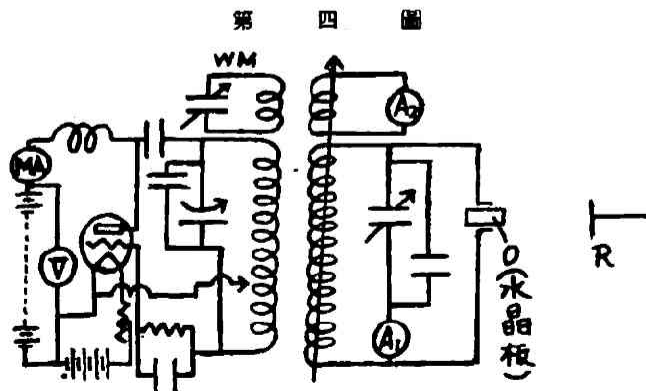
$$V = \lambda \nu$$

であるから  $\lambda$  及び  $\nu$  を知れば  $V$  を求める事が出来る。故に振動数  $\nu$  が既知なる振動體によつて音を生ぜしめその音波の波長を測定すればよい。第三圖の如く  $T$  なる管中に試料の瓦斯



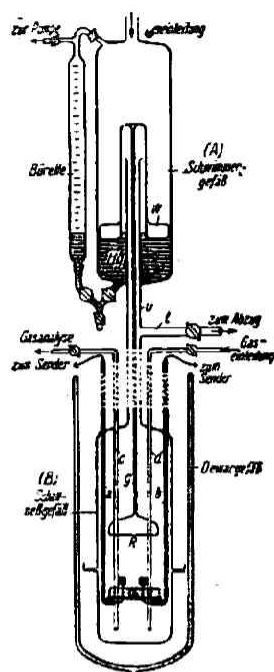
を入れ  $O$  なる振動體により音波を發生せしめ反射板  $R$  を動かして定常波の出来る位置を順次に幾つか求むれば容易に  $\frac{1}{2}\lambda$  を求める事が出来るから従て直ちに  $V$  を得る事が出来る。音の分散の実験に於ては  $\nu$  が相當大

なる事が必要であるので普通ニクロームの磁氣歪或は水晶結晶のピエゾ効果を利用する。又  $R$  の位置の僅少な差を正確に測定する工夫が必要である。次に發振裝置及び波長測定裝置の一例を掲げておく。第四圖は水晶板を振動さすための振動回路及び共鳴回路の一例である。之は Teeter が彼の初めの實驗に用ひたものである。第五圖は Eucken 及び Becker の用ひた波長測定裝置である。第四圖に於て左半分は Hartley の oscillator である。反射板  $R$  を動かしても Hart-





第五圖



ley の oscillator の platometer (MA) には何の變化も無いが  $A_2$  なる Thermomilliammeter を流れる電流が規則的に増減する。反射板を動かしつつ  $A_2$  の電流を観測する時それが極大から極小を経て再び極大になつた時丁度  $R$  が  $\frac{1}{2}\lambda$  だけ動いた事になる。實際測定する時には誤差を少なくする爲に數個の極大の出るまで  $R$  を動かして  $\lambda$  を求めるのであるが音は分散の起る波長に於ては強く吸収されるから  $R$  を餘り長い範圍にわたつて動かす事は出来ない。しかしこの方法により  $\lambda$  従て  $V$  を極めて正確に測定する事が出来るのである。水晶振動板の振動數  $\nu$  は厳密に云へば共鳴回路の振動數と一致せず約 1% の開がある。故に正しい  $\nu$  を求めるために音速の既知なる瓦斯で補正しなければならぬ。其他瓦斯を入れる管に基因する分散に對する補正が必要であるが詳しい事は省略する。第五圖に於て  $Q$  は水晶板であり  $R$  は反射板である。  $R$  は水銀上の浮體  $W$  と連結して居つて水銀の量の増減によつて少しづつ上下出来るようにしてある。

## B) 測定結果

第一表は純粹なる  $Cl_2$  及び  $CO_2$  について得た結果である。 $V$  及び  $\alpha_v^\circ$  の値は夫々 1~2% 及び 0.2~0.5% まで正確である。

第一表

室温に於ける  $Cl_2$  及び  $CO_2$  中の種々の振動數の音の速さ及び  $\alpha_v^\circ$ 

瓦斯	P mmHg	kHz	Temp. $^\circ$	V m/sec.	$\alpha_v^\circ$ ber.
$Cl_2$	744	58.5	19.1	215.6	1.374
	745	58.5	17.2	214.4	1.368
	740	145.8	18.1	217.2	1.398
	740	145.8	16.7	215.8	1.390
	751	292	17.9	216.8	1.400
	751	292	20.9	218.0	1.398
$CO_2$	747	58.5	16.8	273.4	1.370
	747	58.5	15.2	272.7	1.371
	750	58.5	20.0	274.6	1.368
	740	145.8	18.5	276.1	1.390
	744	145.8	18.5	276.0	1.389
	755	292	20.9	276.6	1.400

第二表は色々の温度に於て行つた實驗の結果である。第三表は混合瓦斯の場合の温度變化の影響を與へてゐる。

第二表

種々の温度に於ける  $Cl_2$  及び  $CO_2$  中の 58.4 kHz の音の速さ

瓦斯	Temp. $^\circ$	P (mmHg)	V (m/sec.)	$\alpha_v^\circ$
$Cl_2$	- 32.7	746	194.4	1.382
	- 31.7	758	196.1	1.395

Cl <sub>2</sub>	{	+ 18.0	744	215.0	1.371
		+ 74.1	741	233.6	1.347
		+ 74.5	737	233.4	1.344
		+ 74.0	755	233.6	1.347
		+142.5	749	253.6	1.322
CO <sub>2</sub>	{	- 32.2	750	250.3	1.388
		- 32.0	750	250.7	1.391
		- 33.2	748	249.9	1.390
		+ 16.8	747	237.4	1.370
		+ 75.4	765	207.4	1.346
		+ 75.2	736	207.3	1.346
		+143.4	745	321.2	1.312

第三 表

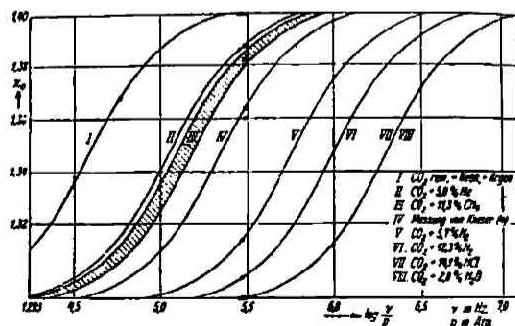
混合瓦斯 Cl<sub>2</sub>/HCl 及び Cl<sub>2</sub>/CO 中に於ける 58.4 kHz の音の速さと温度との關係

混合瓦斯	P(mmHg)	Temp. (°C)	V (m/sec.)	Cl <sub>2</sub> の $x_v^0$
Cl <sub>2</sub> +0.61% HCl	736	+ 18.5	212.8	1.340
Cl <sub>2</sub> +0.61% HCl	739	+ 75.7	232.0	1.320
Cl <sub>2</sub> +1.37% CO	758	- 31.5	194.7	1.358
Cl <sub>2</sub> +1.37% CO	753	+ 18.8	213.5	1.339
Cl <sub>2</sub> +1.37% CO	755	+ 76.9	233.4	1.323
Cl <sub>2</sub> +1.37% CO	749	+140.7	253.0	1.307
Cl <sub>2</sub> +1.37% CO	749	+140.7	253.2	1.310

第六圖及び第七圖は CO<sub>2</sub> 及び Cl<sub>2</sub> の純粹のもの及び之に他の瓦斯を附加したものについて實驗的に得た  $x_v^0$  (即ち  $x_v^0$ ) と  $\log \frac{v}{p}$  との關係を圖示したものである。横軸として  $\log \frac{v}{p}$  を取った理由は  $v$  の増加と  $p$  の増加とが  $x_v^0$  に對して丁度反對の働をするからである。この事は (5) 式に於て  $x_v^0$  は  $\omega\beta$  の函数であるが  $\omega=2\pi\nu$  であり又 (9) 式より  $\beta \propto \frac{1}{c} \propto \frac{1}{p}$  であるから結局  $x_v^0$  は  $\frac{v}{p}$  の函数である事から明である。

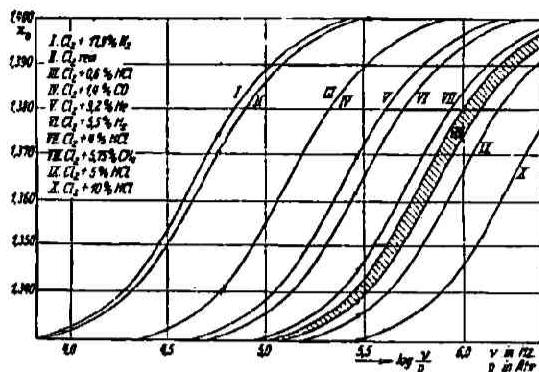
こゝに注意すべき事は  $x_v^0$  は前にも述べた如く基礎瓦斯たる Cl<sub>2</sub> 又は CO<sub>2</sub> のみに關するものである事である。第七圖の曲線 I を除いては總て附加瓦斯のある時は曲線は基礎瓦斯のみの時より右にづれる。即ち第二圖の甲圖と比較してわかる如く  $\log \omega_w$  が右にづれる。即ち附加瓦斯によつて  $\omega_w$  が大になる。之は (7) 式から判る如く Einstelldauer  $\beta$  が小になる事を意味す

第六 圖



炭酸瓦斯に他の瓦斯を附加した場合の音の分散(室温)

第七圖



酸素に他の瓦斯を附加した場合の音の分散(室温)

CO<sub>2</sub> に対する時よりも Cl<sub>2</sub> に対する時の方が大であるのは注意すべき事である。Cl<sub>2</sub> に対し N<sub>2</sub> はエネルギー移行を妨げる作用がある。一見して判る如く CO<sub>2</sub> 或は Cl<sub>2</sub> のみの曲線はもしその純度が更に大となれば  $\frac{\nu}{p}$  の小なる方へ移行するであろう。純粹な瓦斯の分散曲線は左方にあり従て  $\beta$  が大であるがその理由は同一種類の瓦斯分子が衝突した時は振動のエネルギーが振動のエネルギーとして相手に與へられる事が多く爲に振動の量子の平均生命が大になるからである。

(III) W. T. Richard<sup>24)</sup> の研究

Richards は今迄述べて來たものよりももつと一般的な分散の式を與へた。之を簡単に紹介しよう。音の分散は同時に吸収を伴ふものであるが Richards は之を考慮に入れて分散の式として

$$V^2\mu = \frac{P}{\rho} \left\{ 1 + R \frac{(C_\infty + Rx^2n_0a/c) + (C_\infty d^2/c^2 + Rx^2n_0db/c^2)}{(C_\infty + Rx^2n_0a/c)^2 + (C_\infty d/c + Rx^2n_0b/c)^2} \right\} = \frac{P}{\rho} \gamma_\omega \dots (12)$$

を與へた。こゝに於て  $x = \frac{\varepsilon}{kT} = \frac{h\nu}{kT}$  ( $\nu$  は問題の分子の振動數),  $\mu$  は吸収係數 \*\*  $h$  と次の如き關係にある:  $\mu = (1 - h^2/16\pi^2)(1 + h^2/16\pi^2)^{-1}$ , 吸収係數  $h$  は次式によつて與へられる。

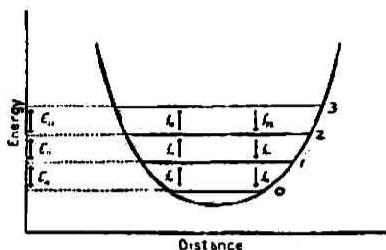
$$h = 2\pi \left\{ \frac{(C_\infty + Rx^2n_0a/c)(C_\infty d/c + R d/c + Rx^2n_0b/c) - (C_\infty d/c + Rx^2n_0b/c)(C_\infty + R + Rx^2n_0a/c)}{(C_\infty + Rx^2n_0a/c)(C_\infty + R + Rx^2n_0a/c) + (C_\infty d/c + Rx^2n_0b/c)(C_\infty d/c + R d/c + Rx^2n_0b/c)} \right\}$$

$n_0$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  及び  $d$  は分子の内部エネルギーの複雑性によつて決定する恒數である。 $\gamma_\omega$  は見掛けの比熱の比である。Richards は振動のエネルギー水準として 0, 1 のみならず 2, 3 も考へに入れた。第八圖は之を示す。先づ最初簡單の爲にエネルギー水準が基準の 0 とそれより一つ上の 1 のみである場合を考へる。 $f_{01}$  及び  $f_{10}$  を夫々  $0 \rightarrow 1$ ,  $1 \rightarrow 0$  なる遷移の確率とする ( $f_{01}$  と  $f_{10}$  との間には明に  $f_{01} = f_{10}e^{-x}$  なる關係がある。又  $f_{01}$  や  $f_{10}$  は壓力に比例するから瓦斯の濃

\* CH<sub>4</sub> を混じた時その混合瓦斯の比熱を計算する際 CH<sub>4</sub> の  $C_0$  を用ふべきか  $C_\infty$  を用ふべきか不明でないから第六圖及び第七圖に於て CH<sub>4</sub> を混じたものに對しては一定の曲線が得られず斜線を施した如くその範圍がわかるのみである。

\*\* 吸収係數  $h$  は通例の定義  $I_x = I_0 e^{-h \frac{x}{\lambda}}$  で與へられる。

第 八 圖



度を  $n$  とすれば  $f_{01}=k_{01}n$ ,  $f_{10}=k_{10}n$  なる関係がある。但し  $k_{10}$  及び  $k_{01}$  は  $(n_0)+(n_1)+(n_2)+(n_3)$  なる二分子反應の恒數である。扱へ 0, 1 なる二つの振動状態のみを考へる時は (12) 式は簡単に

$$V^2/\rho = \frac{P}{\rho} \left\{ 1 + R \frac{C_0(f_{10}+f_{01})^2 + C_\infty \omega^2}{C_0^2(f_{10}+f_{01})^2 + C_\infty^2 \omega^2} \right\}$$

となり前に Kneser が與へた (5) 式と同様な形になる。次に第八圖に示す如くエネルギー水準を 0 から 3 まで考へ且  $E_{01}=E_{12}=E_{23}=\varepsilon=h\nu_0$  とする。そして

$h\nu_0$  以上のエネルギー變化を作ふ遷移例へば  $3 \rightarrow 1$  等の確率は非常に小であり無視し得ると考へると (12) 式の  $n_0, a, b, c$  及び  $d$  は次の如き値をとるのである。

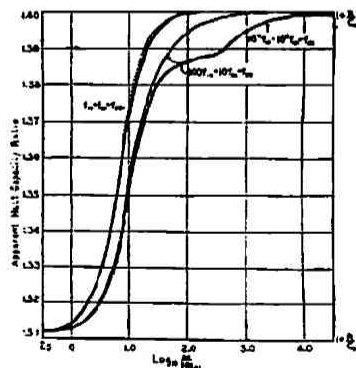
$$\left. \begin{aligned} n_0 &= (1 + e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x})^{-1} \\ a &= e^{-x} + 4e^{-2x} + 10e^{-3x} + 4e^{-4x} + e^{-5x} - \\ &\quad \omega^2(e^{-3x}/f_{10}f_{21} + e^{-2x}/f_{10}f_{32} + e^{-x}/f_{21}f_{32}) \\ b &= \omega[(e^{-x} + 4e^{-2x} + e^{-3x})(e^{-x}/f_{10} + 1/f_{32}) + \\ &\quad (e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + e^{-4x})/f_{21}] \\ c &= 1 + e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} - \omega^2(1 + e^{-x}) \\ &\quad (1/f_{10}f_{21} + 1/f_{10}f_{32} + 1/f_{21}f_{32}) \\ d &= \omega(1 + e^{-x} + e^{-2x})(1/f_{10} + 1/f_{21} + 1/f_{32}) \\ &\quad + \omega e^{-x}/f_{21} - \omega^2/f_{10}f_{21}f_{32} \end{aligned} \right\} \dots (13)$$

今  $\frac{\varepsilon}{kT} = 2.00$  で  $f_{10}=f_{21}=f_{32}$  なる場合,  $100f_{10}=10f_{21}=f_{32}$  なる場合及び  $10^4f_{10}=10^2f_{21}=f_{32}$  なる特別の場合を考へて (12) 及び (13) 式によつて見掛けの比熱の比  $\gamma_\omega$  と  $\log \frac{\omega}{Nk_{01}}$  との關係を求め

ると第九圖の如くなる (圖の點線は複雑な (12) 式の代用として Richards が與へた簡單な式で計算したものである)。圖に見る如く  $1 \rightarrow 0, 2 \rightarrow 1, 3 \rightarrow 2, \dots$  なる遷移が同じ確率を持つてゐる時は分散曲線が對稱的な S 字形になる。もし對稱的な S 字形とならず歪んだ S 字形となつた時はその原因を  $f_{10}, f_{21}$  等の値が同一でない事に歸する事が出来るであらう。若しエネルギーの高い状態の方が低い状態よりも速に調整されるならば S 曲線の上部分が平くなる。 $f_{10}, f_{21}$  等の比が約 100 となれば S 曲線は不規則な形を持つようになる。もしこの比が 1000 以上となれば大なる  $\gamma$  を持つ遷移からくる比熱は  $C_\infty$  の中に含

めるべきである事は實驗から考へられる處である。第六圖及び第七圖に見る如く實驗の曲線が殆ど全く對稱 S 字形である事から  $f_{10}, f_{21}, f_{32}$  等の大さは略々同一程度のものであつた事が判る。尚 Richards 等は  $\text{CO}_2$  の外  $\text{CS}_2, \text{SO}_2, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_2, (+\text{A}, +\text{N}_2, +\text{He}), \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$  等に就て實驗してゐる。

第 九 圖



## (IV) 衝突の有効率とその温度係數

## A) 衝突の有効率

我々は分散曲線より得た  $\beta$  から算出した  $k_{10}$  (或は  $k_{10}^{AB}$ ) より更に衝突の有効率  $P$  即ち 有効な衝突數 全衝突數 を計算する事が出来る。  $k_{10}$  より  $P_{10}$ ,  $k_{10}^{AB}$  より  $P_{10}^{AB}$  ..... 等計算して得た結果を掲げると第四表\* の如くなる。

第 四 表

Cl<sub>2</sub> 及び CO<sub>2</sub> と附加瓦斯の室温に於ける衝突の有効率

	$\beta_{AB} \cdot 10^6$ (一氣壓の時)	$P_{10}^{AB} \cdot 10^3$	$1/P_{10}^{AB}$	$\dot{W}_t$ (一秒間の遷移數) $\cdot 10^{-8}$
Cl <sub>2</sub> /Cl <sub>2</sub>	4.2	0.039	34000	0.28
Cl <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	5.6	0.023	43000	0.26
Cl <sub>2</sub> /HCl	0.013	8.5	120	190
Cl <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	0.015	6	170	180
	0.019	4.8	210	140
Cl <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	0.040	1.3	780	80
Cl <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> e	0.086	1.1	900	80
Cl <sub>2</sub> /CO	0.029	4.4	230	100
CO <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	5.7	0.020	51000	0.82
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	0.31	0.31	3200	9.8
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	0.23	0.42	2400	13.0
CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> e	0.16	0.58	1700	40
CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	0.027	2.1	480	180
CO <sub>2</sub> /HCl	0.014	7.7	130	190
CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	0.0028	29	34	950

$1/P_{10}^{AB}$  は一回有効な衝突をするまでに受ける衝突數である。  $P_{01}$  と  $P_{10}$  との間には  $P_{01} = 2P_{10}e^{-\epsilon/kT}$  なる関係があるので  $P_{01}$  或は  $P_{10}$  のいづれか一方を知れば他方は容易に求められる。因にエネルギーの授受は三重衝突によらずに二重衝突によつて行はれる事は  $V^2$  に對し  $\nu$  と  $P$  が丁度反對の働をする事からわかる。 \*\*

## B) 衝突の有効率と温度

第五表に示す如く温度と共に衝突の有効率は大になる。之を簡単に高温に於ては高いエネルギー状態へのエネルギー移行が起るからであるとして説明する事は出来ない。何となれば 142° に於ても Cl<sub>2</sub> や CO<sub>2</sub> に於てはエネルギー量子の移行は基準状態と第一の勵起状態の間のもものが大部分であるからである。

\* CH<sub>4</sub> を加へた場合に對し二つの値がある事については第91頁の脚註参照\*\* 但し O<sub>2</sub> に H<sub>2</sub>O を附加した時は O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O なる三重衝突によるエネルギー交換が無視出来ないと云ふ實驗結果もある。 (25)

第 五 表

種々の温度に於ける  $\text{Cl}_2$  及び  $\text{CO}_2$  の衝突の有効率(逆数)

Temp. °C	$\text{Cl}_2$		$\text{CO}_2$	
	$\beta \cdot 10^6$	$1/P_{10}$	$\beta \cdot 10^6$	$1/P_{10}$
- 32	6.3	60000	9.3	100000
+ 18	4.2	34000	5.7	51000
+ 74	2.6	18000	4.5	36000
+142.5	1.6	9000	3.2	23000

附加瓦斯の有る場合の衝突の有効率(逆数)と温度との関係

Temp. °C	$\text{Cl}_2/\text{CO}$		$\text{Cl}_2/\text{HCl}$	
	$\beta^{\text{AB}} \cdot 10^6$	$1/P_{10}^{\text{AB}}$	$\beta^{\text{AB}} \cdot 10^6$	$1/P_{10}^{\text{AB}}$
- 32	0.042	390		
+ 18	0.029	230	0.013	120
+ 74	0.019	130	0.0046	35
+142	0.013	80		

Richards<sup>28</sup> はこの温度の影響を説明する爲に“衝突の活性化熱”なるものを考へた。即ち  $1 \rightarrow 0$  なる状態變化をする時でも兩分子の相互の運動のエネルギーがある値  $A_{10}$  より大なる事を要するのである。 $1 \rightarrow 0$  なる状態變化の確率  $f_{10}$  (即ち  $f_{10}$  は1なる状態にある一つの分子が一秒間に  $1 \rightarrow 0$  なる轉移をする回数の平均値である)は次の如き形をとる。

$$f_{10} = (4N\sigma^2(\pi RT/M)^{\frac{1}{2}}) \xi_{10} e^{-A_{10}/RT}$$

ここに  $N$  は 1 cc. 中の分子の数,  $\sigma$  は兩分子の接近し得る最短距離,  $M$  は分子量,  $2\pi\xi_{10}\sigma^2$  は有効面積である。又  $f_{01}$  は

$$f_{01} = (4N\sigma^2(\pi RT/M)^{\frac{1}{2}}) \xi_{01} e^{-(A_{10}+E)/RT}$$

で與へられる。 $E$  は 0 状態と 1 状態のエネルギー差である。 $\text{CO}_2$  の transversal vibration の  $1 \rightarrow 0$  轉移に對して  $A_{10} = 6000 \text{ cal mole}^{-1}$  を得てゐる。

Eucken 及び Becker<sup>29)</sup> の考へは Richards の考へと異り上の如き Arrhenius 型の式を用ひる事に反對である。Richards の活性化熱では彼等の結果をよく説明する事が出来ぬ。即ち温度係數から Richards の所謂活性化熱を計算してみると非常に小になるに拘らず一方衝突の有効率是非常に小であると云ふ結果になるのである。故に Eucken 及び Becker は次の如く考へた。\*

二つの分子が接近した時にはその振動のエネルギーを飛行(又は廻轉)のエネルギーに變ずる可能率があるわけである。そしてこの可能率は兩分子間の距離  $d$  が小になるほど大になる。今我々は單位時間に対してとられたこの可能率を  $\dot{W}_i$  とすると

$$\dot{W}_i \left( -\frac{dW}{dt} \right) = \frac{a}{d^m} \dots\dots\dots (14)$$

と置き得るとする。ここに  $a$  及び  $m$  は恒數である。然るに全可能率を求めるには之を衝突の時間全體に亘つて積分する必要がある。即ち

$$W_{\kappa} = \int \frac{adt}{d^m}$$

\*  $P_{01}$  と  $P_{10}$  の内いづれか一つがわかれば他は直ちに求められるから  $P_{10}$  に就て考察する事にする。

となる. 今  $\frac{dJ}{dt} = w_r$  と置く. 又任意の點に於ける兩分子の相對運動のエネルギーを  $E_{kr}$  とすれば

$$E_{kr} = \frac{1}{2} \bar{m} w_r^2 = E_{ko} - E_{pr}$$

であるから

$$\frac{dJ}{dt} = \sqrt{\frac{2}{\bar{m}} (E_{ko} - E_{pr})}$$

となる. こゝに  $\bar{m}$  は有效質量  $\frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)}$  である ( $m_1, m_2$  は兩分子の質量). 兩分子の接近するに従て現はれる位置のエネルギーを

$$E_{pr} = \frac{b}{d^n} \dots \dots \dots (15)$$

とする. 然る時は

$$dt = \sqrt{\frac{\bar{m}}{2}} \frac{dJ}{\sqrt{E_{ko} - b/d^n}} = \sqrt{\frac{\bar{m}}{2E_{ko}}} \frac{d^{n/2} J}{\sqrt{d^n - b/E_{ko}}}$$

$$W_r = \sqrt{\frac{2\bar{m}}{E_{ko}}} \int_{b/E_{ko}}^{\infty} \frac{a J^{n/2} dJ}{d^n \sqrt{d^n - b/E_{ko}}}$$

を得る. 今計算に便なる爲に  $2(m-1)/n \equiv n'$ ,  $d^n = y^2$  と置けば

$$W_r = \frac{2a}{n} \sqrt{\frac{2\bar{m}}{E_{ko}}} \int_{\sqrt{b/E_{ko}}}^{\infty} \frac{dy}{y^{n'/2} \sqrt{y^2 - b/E_{ko}}} = \frac{2a}{n} \sqrt{\frac{2\bar{m}}{E_{ko}}} F \frac{1}{(b/E_{ko})^{n'/4}}$$

こゝに  $F$  は  $n'$  が偶數で且つ  $n' \geq 4$  なる時は  $\frac{(n'-2)(n'-4)\dots\dots\dots}{(n'-1)(n'-3)\dots\dots\dots}$  を表はし  $n'$  が奇數

で且つ  $n' \geq 3$  なる時は  $\frac{(n'-2)(n'-4)\dots\dots\dots \pi}{(n'-1)(n'-3)\dots\dots\dots 2}$  を表はす.

個々の衝突に於て相對エネルギーの異なる事を考へに入れて平均の遷移確率を求めるとそれは即ち  $P_{10}$  である.

$$\begin{aligned} P_{10} &= \frac{\int_0^{\infty} W_r I(w_r) dw_r}{\int_0^{\infty} I(w_r) dw_r}, \quad [\text{但し } I(w_r) \sim e^{-\bar{m} w_r^2 / 2kT}] \\ &= \frac{aF}{n} \frac{(\bar{m}/2)^{n'/2}}{b^{n'/2}} \frac{\int_0^{\infty} w_r^{n'+1} e^{-\bar{m} w_r^2 / 2kT} dw_r}{\int_0^{\infty} w_r^2 e^{-\bar{m} w_r^2 / 2kT} dw_r} \\ &= \frac{a}{n} F \cdot F' \left( \frac{kT}{b} \right)^{n'/2} \left( \frac{\bar{m}}{2kT} \right)^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (16) \end{aligned}$$

こゝに  $F'$  は  $n'$  が偶數の時は  $2(n'/2)! / \sqrt{\pi}$ , 奇數の時は  $\frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots\dots\dots n'}{2^{(n'-1)/2}}$  を表はす.

## 第 六 表

衝突の有効率と温度との關係(實測値と計算値との比較)

Temp. (abs.)	Cl <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>		Cl <sub>2</sub> +CO	
	P <sub>10</sub> 實	P <sub>10</sub> 計	P <sub>10</sub> 實	P <sub>10</sub> 計	P <sub>10</sub> 實	P <sub>10</sub> 計
241	1.66 · 10 <sup>-5</sup>	1.57 · 10 <sup>-5</sup>	1.10 · 10 <sup>-6</sup>	1.11 · 10 <sup>-5</sup>	2.56 · 10 <sup>-3</sup>	2.52 · 10 <sup>-3</sup>



291	$2.94 \cdot 10^{-5}$	$3.05 \cdot 10^{-5}$	$1.96 \cdot 10^{-5}$	$1.72 \cdot 10^{-5}$	$4.35 \cdot 10^{-3}$	$4.42 \cdot 10^{-3}$
347	$5.55 \cdot 10^{-5}$	$5.62 \cdot 10^{-5}$	$2.77 \cdot 10^{-5}$	$2.80 \cdot 10^{-5}$	$7.7 \cdot 10^{-3}$	$7.50 \cdot 10^{-3}$
415	$10.5 \cdot 10^{-5}$	$10.6 \cdot 10^{-5}$	$4.35 \cdot 10^{-5}$	$4.40 \cdot 10^{-5}$	$12.5 \cdot 10^{-3}$	$12.8 \cdot 10^{-3}$

Cl<sub>2</sub> に対して  $n'=8.0$ , CO<sub>2</sub> に対しては  $n'=6$ , Cl<sub>2</sub> に CO を加へた混合瓦斯に対しては  $n'=7.0$  と置くと  $P_{10}$  と温度との関係は實驗結果とよく一致するのである。第六表は實驗値と計算値とを比較したものである。以上の考が正しいとすると二分子が接近した時に  $\dot{W}_i$  が増す割合は反撥ポテンシャルの増す割合より大きい事がわかる。例へば反撥ポテンシャルの零數として  $n=10$  (之は中性の二分子の場合には寧ろ小にすぎると思はれるのであるが) とすると零數  $m$  の値は Cl<sub>2</sub> に対しては41, CO<sub>2</sub> に対しては31, Cl<sub>2</sub> に CO を加へた混合瓦斯に対しては36となる。

次に(14), (15)及び(16)の三式より

$$P_{10} = \frac{\dot{W}_i}{n} (F \cdot F') \Delta \left( \frac{kT}{E_{pr}} \right)^{n'/2} \left( \frac{\bar{m}}{2RT} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (17)$$

を得る。この式よりある一定の  $E_{pr}$  のものが一秒間に遷移を起す確率  $\dot{W}_i$  を計算する事が出来る。 $P_{10}$  は衝突時間に關係するから色々の瓦斯や混合瓦斯の比較には  $P_{10}$  よりむしろ  $\dot{W}_i$  を取る方が妥當である。勿論嚴密に云へばこの計算には  $n$  や  $F, F'$  を得るために  $P_{10}$  と温度との關係を知る必要があるが普通  $n'=7$  と置いても大過ないものと思はれる。又  $n$  の値として10を取る事にする。扱て  $E_{pr}=kT$  ( $T=291^\circ$ ),  $\Delta$  として分子の直径を取つて計算すると第四表の最後の行に示した如くなる。

## 音の吸収

音の吸収は以前は内部摩擦,<sup>27)</sup> 熱傳導,<sup>28)</sup> 熱輻射,<sup>29)</sup> 相互擴散<sup>30)</sup> 等によるものとして説明されて居た。然るに多原子分子の瓦斯に於ては内部摩擦等から考へられるより遙に強い吸収が起る。Kneser<sup>16)</sup> は之を分散の場合と同様に分子の振動と飛行のエネルギー間の平衡に若干の時間を要する爲であるとして説明した。Kneser の理論によれば吸収係數  $\alpha$  は\*

$$\alpha \approx 2\pi \frac{(V_\infty^2 - V_0^2)\omega_w \omega}{V_0^2 \omega_w^2 + V_\infty^2 \omega^2}$$

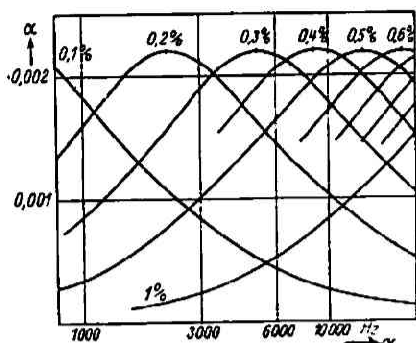
で與へられる。但し  $V_0, \omega_w$  等は音の分散の理論の處で述べたものと同じである。 $\alpha$  と  $\log \omega$  との關係を圖示すると第二圖の乙圖の如く極大を持つた曲線になる。そして極大點に於ける  $\omega$  は

$$\omega_m = \frac{V_0}{V_\infty} \omega_w = \frac{1}{\beta} \sqrt{\frac{(C_0 + R)C_0}{(C_\infty + R)C_\infty}}$$

で與へられる。故に音の吸収の極大なる  $\omega$  を測定すれば  $\beta$  を求める事が出来る。故に音の吸収から  $\beta$  を求め得る事分散の場合と同様である。CO<sub>2</sub> による音の吸収は Abello,<sup>31)</sup> Pielmeier,<sup>32)</sup> Grossmann<sup>33)</sup> 及び Hubbard<sup>34)</sup> によつて研究された。Knudsen<sup>35)</sup> は色々の温度の空氣及び O<sub>2</sub> 中の音の吸収を測定し、又 Kneser<sup>36)</sup> はその結果を用ひて空氣の場合の吸収曲線(第十圖)を書いた。又 Kneser 及び Knudsen<sup>37)</sup> は O<sub>2</sub> 及びそれに C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, NH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CCl<sub>4</sub>, HCl, CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, He を附加した場合に就て研究した。

\*  $\alpha$  は  $I_x = I_0 e^{-\alpha \frac{x}{\lambda}} = I_0 e^{-\alpha n}$  で定義される。但し  $n$  は波の數である。

第十圖



水の百分率と空氣の吸收曲線の位置の關係を示す。(1%は  $20^{\circ}\text{C}$  に於ては相對濕度43.2%に相當す)

## 結 尾

1) 古典力學によつて考へると重い原子よりなる分子を振動せしめる時に之に衝突する分子が重いものである場合の方が軽い場合よりも遙に有效である。然るに以上の音響學的研究の結果を見るとかゝる意味の重量の効果は認められず寧ろ軽い分子の方が有效であるように思はれる。即ち飛行或は廻轉のエネルギーが他分子の振動のエネルギーになる過程及びその逆の過程に對しては一般に古典力學的説明は不可である。

2) 實驗結果を説明するには寧ろ次の如く考へるべきである。二分子が衝突した時その電子系が

攪亂されてエネルギー遷移の可能性があらわれる。

3) 同様な條件のもとに於ては互に化學的に反應し易いもの時はエネルギー遷移の確率は大きく然らざる時は小である。特に  $\text{N}_2$  と  $\text{CO}$  はその物理的性質がよく似てゐるに拘らず  $\text{Cl}_2$  に加へた時に  $\text{CO}$  は  $\text{N}_2$  に比し數百倍有效である(第四表及び第七圖参照)。又  $\text{CH}_4$  は  $\text{CO}_2$  に對するよりも  $\text{Cl}_2$  に對してより有效である(第六圖及び第七圖)。

4) 以上述べた一般法則に反するものは  $\text{He}$  である。 $\text{He}$  は化學反應の力が無いに拘らず衝突による活性化の能力を持つてゐる。移行現象の場合に於ても  $\text{He}$  は  $\text{A}$  や  $\text{N}_2$  より有效であつた。我々は之を  $\text{He}$  の直徑が小なる爲であると想像する。直徑が小であるから振動を起すべき分子に衝突した時にその分子内に深く突入し(他の直徑の大なる分子に比して)強い攪亂を起し得るであらう。又この場合  $\text{He}$  が硬いために相手の分子の受ける歪が大である事が想像される。

5) Richards 及び Reid<sup>24)</sup> の研究によれば  $\text{C}_2\text{H}_4$  に振動のエネルギーを與へる又はそれを取り去る能力が  $\text{A}$ ,  $\text{He}$  及び  $\text{N}_2$  には殆ど全く認められないのに  $\text{H}_2$  はこの能力が大である。<sup>\*</sup>  $\text{H}_2$  は  $\text{C}_2\text{H}_4$  自身よりも尙約十倍有效であると云ふ事である。 $\text{H}_2$  のかゝる性質は擬一分子反應の速度保持に對する  $\text{H}_2$  に特有な性質と關係があるであらう。併し何故  $\text{H}_2$  にこの特有な能力があるかは今日まで未だ十分説明されてゐない。質量効果による古典的な説明や量子力學的の説明<sup>25)</sup>を試みたものもあるがいづれも不十分である。 $\text{H}_2$  と  $\text{He}$  の能力の差が質量によるものでない事を確めるにはその質量が  $\text{He}$  のそれに非常に近い  $\text{H}_2^+$  を用ふればよいのではなからうか。勿論その際に  $\text{H}_2^+$  と  $\text{H}_2$  の廻轉及び振動の量子の差に注意する必要がある。

6) 勵起状態が光學的に活性ならば光の放射が起り之が音の分散或は吸収に影響を與へる筈であるが振動分子の光放射の平均生命は相當長いから餘程低壓に於ける實驗以外では問題にならないであらう。従来より行はれてゐる實驗では光の放射は問題にならないのであるが將來低壓に於ける音の實驗が正確に行はれるようになれば振動分子の光放射の平均生命を音響學的に研究し得るであらう<sup>26)</sup>

\* Richards は純粋な  $\text{H}_2$  に於ても音の分散が起る事を認め、之は  $\text{H}_2$  分子の(振動でなくして)廻轉が平衡状態に達するのに若干の時間を要する爲であるとしてゐる。之に反し M. H. Wallmann<sup>27)</sup> は純粋な  $\text{H}_2$  中では分散を認めなかつた。

## 文 献

- 1) London, F., Sommerfeld-Festschrift, S. 104, S. Hirzel, Leipzig 1928.
- 2) Wood, R. W. u. Franck, J., Physik. Z., 12, 81 (1911).
- 3) Oldenferg, O., Z. Physik, 25, 136 (1924).
- 4) Rosen, B., Z. Physik, 43, 69 (1927).
- 5) Rompe, R., Z. Physik, 65, 404 (1930).
- 6) Heil, O., Z. Physik, 74, 18 (1932).
- 7) Wood, R. W. u. Loomis, F. M., Phil. Mag., 6, 231 (1928).
- 8) Harries, W., Z. Physik, 42, 26 (1927).
- 9) Ramien, Z. Physik, 70, 353 (1931).
- 10) Franck, J. u. Jordan, P., "Anregung von Quantensprüngen durch Stöße", 1926 S. 108.
- 11) Hinshelwood u. Astrey, Proc. Roy. Soc., 115, 215 (1927).
- 12) Pierce, G. W., Proc. Nat. Am. Acad., 60, 271 (1925).
- 13) Natanson, E. u. L., Wied. Ann., 24, 454 (1885).  
Einstein, A., Sitz.-Ber. Berlin Acad. math. Kl. (1920) 380-385.  
Richards, W. T. and Reid, J. A., J. Chem. Phys., 1, 114 (1933); 1, 737 (1933).  
Kistiakowsky, G. B. and Richards, J. W. T., Am. Chem. Soc., 52, 4661 (1930).
- 14) Teeter jr., Ch. E., J. Chem. Phys., 1, 251 (1933).
- 15) Herzfeld, K. F. and Rice, F. O., Phys. Rev., 31, 691 (1928).
- 16) Kneser, H. O., Ann. Physik, 11, 761 (1931); 16, 360 (1933).
- 17) Bourgin, D. G., Phil. Mag. [7] 7, 821 (1929); Phys. Rev., 34, 521 (1929); 42, 721 (1932).
- 18) Rutgers, A. J., Ann. Physik, 16, 350 (1933).
- 19) Kneser, H. O., Ann. Physik, 11, 777 (1931).
- 20) Kneser, H. O. u. Zühlke, J., Z. Physik, 77, 649 (1932).
- 21) Franck, J. u. Eucken, A., Z. physik. Chem. [B], 20, 460 (1933).
- 22) Eucken, A. u. Becker, R., Z. physik. Chem. [B], 20, 467 (1933); 27, 219 (1934); 27, 325 (1934).
- 23) Grossmann, E., im Handb. d. Experimentalphysik. Bd. XVII, 1 (1934) S. 497. 参照。
- 24) Richards, W. T., J. Chem. Phys., 1, 863 (1933).  
Richards, W. T. and Reid, J. A., J. Chem. Phys., 2, 193 (1934); 2, 206 (1934).
- 25) Kneser, H. O., u. Knudsen, V. O., Ann. Physik, 21, 682 (1934/35).
- 26) Richards, W. T., J. Chem. Phys., 1, 873 (1933).  
Richards, W. T. and Reid, J. A., Nature, 130, 736 (1932).  
Huntington, H. B., J. Chem. Phys., 2, 441 (1934).
- 27) Stokes, G. G., Cambridge Trans. Phil. Soc., 8, 297 (1845).
- 28) Kirchhoff, G., Pogg. Ann., 134, 177 (1868).
- 29) Stokes, G. G., Phil. Mag. [4], 1, 305 (1851).
- 30) Rocard, Y., J. de phys., et le Radium (7) 1, 426 (1930).
- 31) Abello, P. T., Phys. Rev., 31, 1083 (1928).
- 32) Pielemeier, W. H., Phys. Rev., 34, 1184 (1929); 41, 833 (1932).
- 33) Grossmann, E., Ann. Physik, 13, 681 (1932).
- 34) Hubbard, J. C., Phys. Rev., 41, 523 (1932).
- 35) Knudsen, V. O., J. Acoust. Soc. Am., 5, 112 (1933).
- 36) Kneser, H. O., J. Acoust. Soc. Am., 5, 122 (1933).
- 37) Wallmann, M. H., Ann. Physik, 21, 671 (1934/35).
- 38) Zener, Phys. Rev., 38, 277 (1931).  
Rice, O. K., J. Am. Chem. Soc., 54, 4558 (1932).
- 39) Kneser, H. O., Ann. Physik, 16, 347 (1933).  
Bourgin, D. G., Nature, 112, 133 (1928).  
Richards, W. T., J. Chem. Phys., 1, 872 (1933).